

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 43 666.5

Anmeldetag: 20. September 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Dithiocarbaminsäureester

IPC: C 07 C 233/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Jerotzky

Dithiocarbaminsäureester

Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Dithiocarbaminsäureester, deren Herstellung und deren Verwendung zur Regelung des Polymerisationsgrades bei der Polymerisation von Monomeren, insbesondere bei der Polymerisation von Chloropren zu Polychloropren, und bei der Polymerisation von 2,3-Dichlorbutadien zu Poly-2,3-dichlorbutadien und bei der Copolymerisation von Chloropren mit 2,3-Dichlorbutadien. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Polymere, die durch die Polymerisation von Monomeren in Gegenwart der erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureester erhältlich sind. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Polymere, die Endgruppen enthalten, die von den erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureestern abgeleitet sind.

5 WO 99/31144 offenbart die Verwendung von Dithiocarbaminsäureestern zur Regelung des Polymerisationsgrades bei der Polymerisation von Vinyl-Monomeren.

DE-A 21 56 453 offenbart Dialkoxyxanthogendisulfide und ihre Verwendung als Regler bei der Polymerisation von Dienen.

10 Die Verwendung von Dithiocarbonsäureestern und Xanthogensäureestern zur Regelung der Polymerisation von Vinylmonomeren wird in WO 98/01478 für die Dithiocarbonsäureester und in WO 01/42312 und WO 98/58974 für die Xanthogensäureester beschrieben.

15 Auch WO 99/35177 und Tetrahedron Letters 1999, Seite 2435 ff. beschäftigen sich mit Polymerisationsreglern.

Ein Verfahren zur kontrollierten Darstellung von Polymeren auf Basis von Dienen in Gegenwart von Dithiocarbonsäureester, Xanthogensäureester, Dithiocarbaminsäureester, welches mit guten Ausbeuten in vertretbarer Zeit zu technisch relevanten

20

Molekulargewichten $M_n > 50.000 \text{ g/mol}$ führt, ist nicht beschrieben, ist jedoch erstrebenswert.

5 Die Dithiocarbonsäureester/Xanthogensäureester/Dithiocarbaminsäureester, müssen grundsätzlich in guter Reinheit und in hoher Ausbeute technisch herstellbar sein, um in der betrieblichen Praxis zur Regelung des Polymerisationsgrades bei der Polymerisation von Vinylmonomeren und Dienmonomeren geeignet zu sein.

10 Verfahren zur Herstellung von Dithiocarbaminsäureestern sind bekannt und werden beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl (Hrsg.: K. H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, B. Klamann, R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz), Thieme Verlag, Stuttgart 1983, 4. Auflage, Band E 4, Seiten 458-478.

15 Dithiocarbaminsäureester können im Allgemeinen nach folgendem literaturbekanntem Verfahren hergestellt werden. Durch die Umsetzung von Aminen mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von mindestens äquimolaren Mengen einer Base (z.B. Kaliumhydroxid) in wässriger Lösung stellt man Dithiocarbamate her, welche nach Isolierung durch Umsetzung mit einer organischen Halogenverbindung unter Abspaltung des Salzes aus der Base und dem Halogenid zu Dithiocarbaminsäureestern umgesetzt werden können.

20 WO 99/31144 offenbart die Verwendung von Natriumhydrid in organischen Solventien als Deprotonierungsreagenz.

25 Für eine technische Verwendung sind Dithiocarbaminsäureester, dargestellt nach den Synthesevorschriften in WO 99/31144, wenig geeignet aufgrund zu geringer Ausbeuten und nicht ausreichender Produktselektivität. Die erhaltenen Reinheiten sind ohne Zwischenschaltung eines Reinigungsschrittes für den technischen Einsatz dieser Dithiocarbaminsäureester als Regler (d.h. zur Regelung des Polymerisationsgrades bei der Polymerisation von Monomeren) nicht ausreichend.

30

Die wie in WO 99/31144 beschrieben hergestellten Dithiocarbaminsäureester lassen sich gegebenenfalls durch Destillation, Umkristallisation oder Chromatographie so rein erhalten, dass ihr Einsatz als Polymerisationsregler möglich wird. Eine hohe Reinheit der Dithiocarbaminsäureester aufgrund der analytisch identifizierten, zum Teil mercaptanischen Nebenprodukte (stark riechend), welche selber regelnde Wirkung in der Polymerisation von Vinylmonomeren und Dienen zeigen, ist geboten.

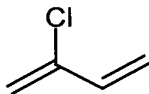
Eine Destillation ist aufgrund der inhärenten thermischen Instabilität der Dithiocarbaminsäureester verlustreich und kann wiederum zu den genannten Nebenprodukten führen. Ebenso ist eine Reinigung durch Kristallisation mit bedeutenden Ausbeuteverlusten verbunden, während eine chromatographische Reinigung im technischen Maßstab nicht ausreichend kostengünstig realisierbar ist.

Ein Verfahren, welches geeignete Dithiocarbaminsäureester auf Basis billiger Ausgangskemikalien in guter Reinheit herzustellen gestattet, wäre somit ein bedeutender technischer Fortschritt.

Um die Reinheit der nach dem patentgemäßen Verfahren hergestellten Dithiocarbaminsäureester zu ermitteln, wurde außer den üblichen physikalischen Daten ihre Eignung als Molekulargewichtsregler bei der Emulsionspolymerisation von Chloropren getestet. Dabei wurde Chloropren in einem standardisierten Verfahren unter Zusatz kontrollierter Mengen von Dithiocarbaminsäureester polymerisiert. Das resultierende Elastomer (Polychloropren) wurde aufgearbeitet. Von dem so erhaltenen Produkt wurde die Viskosität als Lösungsviskosität aus dem Feststoff (5 %ige Lösung in Toluol) bzw. Latex (8,6 %ige Lösung in Toluol) mit Hilfe eines Brookfieldviskosimeters bei 20 °C ermittelt. Das Molekulargewicht M_n (die mittlere molare Masse) wurde mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) mit Bezug auf eine Polystyroleichung bestimmt.

30

Chloropren, das zu Polychloropren polymerisiert werden kann, hat folgende Struktur:



5 Gängige Regler für die Polymerisation von Chloropren wie beispielsweise Dodecyl-
mercaptan oder Xanthogendisulfide erbringen Produkte mit nur mäßiger Molekular-
gewichtskontrolle. Die erhaltenen Molekulargewichte (zum Beispiel bestimmt
anhand der Mooneyviskosität nach ISO 289 ohne Vorbehandlung) sind abhängig von
eingesetzter Reglermenge, Teilchengröße, Reglerdiffusion sowie Zahl aktiver Ketten
in einer Mizelle, im Falle einer Emulsionspolymerisation. Eine Einstellung des
10 Molekulargewichtes über den Umsatz ist somit nicht möglich.

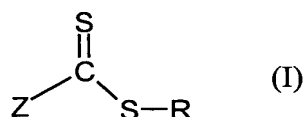
Die Herstellung von Polychloropren aus Chloropren ist bekannt. Sie wird
üblicherweise als Emulsionspolymerisation durchgeführt. Das Verfahren der
Emulsionspolymerisation verläuft zweistufig, wobei in der ersten Stufe die
15 Polymerisation zum Latex durchgeführt wird und in der zweiten Stufe die
Aufarbeitung des Latex zum Festkautschuk, beispielsweise durch Gefrierkoagulation,
erfolgt. Das Verfahren setzt ein Molekulargewicht des Produktes von > 20 Mooney-
Einheiten (siehe ISO 289) voraus, um eine Verarbeitbarkeit nach den oben erwähnten
Verfahren zu gewährleisten. Dies entspricht etwa einem Zahlenmittel des
20 Molekulargewichts (M_n) nach GPC (Polystyroleichung) von etwa >100.000g/mol.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Verbindung
bereitzustellen, die zur Regelung des Molekulargewichtes bei der Polymerisation
eines oder mehrerer verschiedener Monomere geeignet ist, wobei mindestens ein
25 Monomer eine Diengruppe enthält.

Weiterhin liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur
Herstellung dieser Verbindung bereitzustellen sowie ein Verfahren zur Polymeri-
sation von Monomeren in Gegenwart dieser Verbindung bereitzustellen.

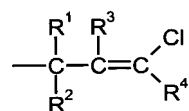
Schließlich liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Polymere bereitzustellen, die durch Polymerisation in Gegenwart der genannten Verbindung erhältlich sind.

- 5 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Verbindung der Formel (I),



worin

- 10 R ein halogensubstituierter Alkenylrest, bevorzugt ein Rest der Formel



ist, in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder C_1 -Alkyl bis C_4 -Alkyl sind, wobei die cis-Form und die trans-Form gleichermaßen bevorzugt sind, besonders bevorzugt 3-Chlor-2-butenyl ist,

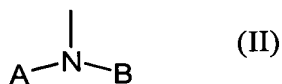
- 15 und worin

- 20 Z entweder ein substituierter oder unsubstituierter heterocyclischer Rest ist, der mindestens ein Stickstoffatom enthält und der an einem Stickstoffatom an die $-\text{CS}_2-\text{R}$ Gruppe aus Formel (I) angebunden ist und der in der zugrunde liegenden Form, in der an dem Stickstoffatom, an dem die Anbindung an die $-\text{CS}_2-\text{R}$ Gruppe aus Formel (I) erfolgt, ein Wasserstoffatom gebunden ist, einen pK_s -Wert im Bereich zwischen 12 und 20 hat, vorzugsweise zwischen 14 und 18,

- 25 oder worin

- Z ein Rest der Formel (II) ist,

- 6 -

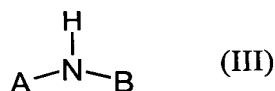


worin

5 A und B unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkoxy, substituiertes oder unsubstituiertes Acyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylsulfonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylphosphonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Arylsulfinyl und substituiertes oder unsubstituiertes Arylphosphonyl, bevorzugt unsubstituiertes Heteroaryl, besonders bevorzugt Pyrrol oder Imidazol.

15

und wobei der pK_s -Wert der protonierten Form nach Formel (III)



20 im Bereich zwischen 12 und 20 liegt, bevorzugt zwischen 14 und 18.

Eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist jeweils gegeben, wenn Z eine der folgenden Bedeutungen hat:

25 Pyrrol (pK_s -Wert = 17), Imidazol (pK_s -Wert = 14,5), Pyrazol (pK_s -Wert = 14,0), Indol (pK_s -Wert = 17), Carbazol (pK_s -Wert = 17), N-(Methyl / Ethyl)-Acetamid (pK_s -Wert = 16,6), N-Phenyl-acetamid (pK_s -Wert = 16,6), 2-Piperidinon (pK_s -Wert = 16,6), 2-Azepanon (pK_s -Wert = 16,6), 2-Azocanon (pK_s -Wert = 16,6).

Weiterhin wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) umfassend

- a) das Bereitstellen einer Verbindung der Formel (IV),

5



wobei Z die genannte Bedeutung hat und M ein Alkalimetall ist, vorzugsweise Kalium,

10

- b) das Umsetzen dieser Verbindung mit einer Verbindung der Formel (V),



15

wobei R die für Formel (I) genannte Bedeutung hat und X für Cl, Br oder I steht, bevorzugt Cl oder Br.

Die Verbindung nach Formel (I) und das Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der Verbindung der Formel (I) wie oben definiert zur Regelung des Polymerisationsgrades bei der Polymerisation von Monomeren.

25

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymeren durch Polymerisation von Monomeren in Gegenwart der Verbindung der Formel (I) wie oben definiert.

Das Folgende gilt für die genannte Verwendung und für das genannte Verfahren.

Es kann ein Monomer oder mehrere verschiedene Monomere polymerisiert werden. Wenn mehrere verschiedene Monomere polymerisiert werden, dann spricht man von Copolymerisation.

5

In einer besonderen Ausführungsform werden eines oder mehrere verschiedene Monomere polymerisiert, wobei alle Monomere entweder eine Vinylgruppe enthalten oder eine Diengruppe enthalten, und wobei mindestens ein Monomer eine Diengruppe enthält. Dabei ist in einer besonderen Ausführungsform ein Monomer Chloropren und / oder 2,3-Dichlorbutadien.

10

In einer besonderen Ausführungsform wird das Verfahren zur Herstellung eines Polymeren in Emulsion durchgeführt (sogenannte Emulsionspolymerisation).

15

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Polymer erhältlich nach diesem Verfahren.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Polymer, das Endgruppen der Formel (VI)

20



und Endgruppen der Formel (VI a)

25



enthält, wobei Z und R die oben für Formel (I) definierte Bedeutung haben.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das Polymer Wiederholungseinheiten abgeleitet von einem Monomer, das Diengruppen enthält, insbesondere abgeleitet von Chloropren und / oder 2,3-Dichlorbutadien. In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das Polymer zusätzlich Wiederholungseinheiten abgeleitet von einem oder mehreren verschiedenen Monomeren, die eine Vinylgruppe enthalten.

Die vorliegende Erfindung hat unter anderem den Vorteil, eine Verbindung bereitzustellen, die zur Regelung des Molekulargewichtes bei der Polymerisation von Monomeren geeignet ist, wobei zumindest ein Monomer oder alle eine Diengruppe enthalten, (bevorzugt Chloropren), wobei eine Abhängigkeit zwischen dem Molekulargewicht und der Reglermenge sowie dem Umsatz des Monomeren besteht.

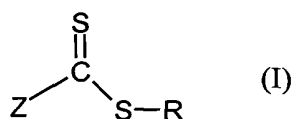
Weiterhin hat sie den Vorteil, ein effizientes, technisch umsetzbares Verfahren zur Reindarstellung dieser Verbindung bereitzustellen.

Weiterhin hat sie den Vorteil, ein neues, im Vergleich zu gängigen Emulsionspolymerisationen verbessertes Verfahren zur Polymerisation von Monomeren bereitzustellen, wobei zumindest ein Monomer oder alle eine Diengruppe enthalten, (bevorzugt Chloropren). Das neue Verfahren zeichnet sich durch eine verbesserte Kontrolle von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung ohne Verlust an Polymerisationsgeschwindigkeit aus und führt damit gegenüber herkömmlichen Verfahren zu höheren Durchsatzraten und einer verminderten Anzahl von Fehlproduktionen bei gleichzeitig höherer Produktqualität.

Weiterhin hat sie den Vorteil, Polymere bereitzustellen, die durch Polymerisation in Gegenwart der genannten Verbindungen erhältlich sind. Die erhaltenen Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung, wenn gewollt aber auch verfahrenstechnisch eingestellt gezielt breite oder bimodale Verteilung, sowie durch definierte Endgruppen aus. Eng verteilte Polymere auf Basis von Monomeren, wobei zumindest ein Monomer oder alle eine Diengruppe enthalten (bevorzugt Chloropren),

die klassisch durch Emulsionspolymerisation nicht zugänglich sind, zeichnen sich bei gummitecnologischen Prüfungen durch verbesserte Vulkanisatfestigkeiten gegenüber breitverteilten Polymeren gleichen mittleren Molekulargewichtes aus. Bimodale Polymere sind im Allgemeinen kautschuktechnologisch besser verarbeitbar gegenüber unimodalen Polymeren gleichen mittleren Molekulargewichtes.

Verbindungen der Formel (I)



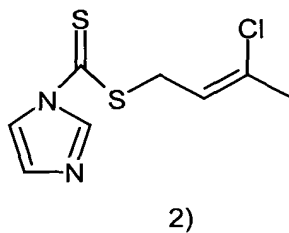
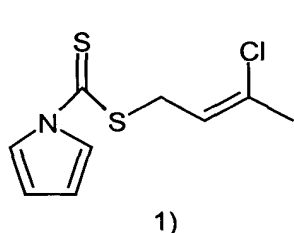
gehören zur Gruppe der Dithiocarbaminsäureester.

Verfahren zur Herstellung von Dithiocarbaminsäureestern sind bekannt und werden beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl (Hrsg.: K. H. Bückel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, B. Klamann, R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz), Thieme Verlag, Stuttgart 1983, 4. Auflage, Band E 4, Seiten 458-478.

Dithiocarbaminsäureester können im Allgemeinen nach folgendem literaturbekanntem Verfahren hergestellt werden. Durch die Umsetzung von Aminen mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von mindestens äquimolaren Mengen einer Base in wässriger Lösung (z.B. Kaliumhydroxid) stellt man Dithiocarbamate her, welche nach Isolierung durch Umsetzung mit einer organischen Halogenverbindung unter Abspaltung des Salzes aus der Base und dem Halogenid zu Dithiocarbaminsäureestern umgesetzt werden können.

25

Als erfindungsgemäße Dithiocarbaminsäureester der Formel (I) seien beispielhaft genannt (sowohl die cis-Form als auch die trans-Form sind erfindungsgemäß)



1) 3-Chloro-2-butenyl-1*H*-pyrrol-1-carbodithioat

2) 3-Chloro-2-butenyl-1*H*-imidazol-1-carbodithioat

5

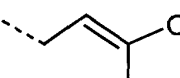
Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindung nach Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion ohne Aufarbeitungsstufe oder Reinigungsstufe in gleicher organischer Phase durchführt, bevorzugt Ether, besonders bevorzugt Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur von -78 C bis 80 C, bevorzugt 0 bis 30 C zur Vermeidung von Nebenreaktionen, die zur Ausbildung von stark riechenden Nebenprodukten führen und eine weitere Reinigungsstufe notwendig machen. Das erhaltene Produkt wird nach Abfiltrieren des entstandenen Alkalihalogenids (z.B. Kaliumhydroxid) durch Eindampfen der Lösung rein erhalten.

15

In einem ersten Schritt wird das Carbaminsäuresalz Z-C(S)-S-M, wobei M bevorzugt Kalium ist, hergestellt durch Umsetzung von Z-H mit M in organischer Phase bei anschließender Zugabe von Kohlenstoffdisulfid.

20

Das Carbaminsäuresalz Z-C(S)-S-M wird isoliert oder in einer bevorzugten Form des Verfahrens in situ umgesetzt mit einer Verbindung R-X,

wobei R bevorzugt =  und

X bevorzugt Cl ist.

25

Die bevorzugte Ausgangsverbindung R-X ist als 1,3-Dichlorbuten-2 ein bekanntes Zwischenprodukt der technischen 2,3- Dichlorbutadiensynthese.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (I) eignen sich besonders für die Regelung der Molmasse bei der Herstellung von Polychloropren und Polydichlorbutadien sowie deren Copolymeren. Polychloropren findet Verwendung als Kautschuk in der Gummiindustrie, sowie als Klebstoffrohstoff, sowie als Polychloroprenlatices, sowie auch in Abmischung mit vernetzten Chloroprenpolymeren.

Bei dem Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach Formel (I) erfolgt die Deprotonierung der Amine bevorzugt in aprotischen polaren organischen Lösungsmitteln, eventuell in Gemischen von organischen Lösungsmitteln mit diesen, bevorzugt in Ethern, besonders bevorzugt in Tetrahydrofuran.

Erfindungsgemäß bevorzugte Monomere sind Chloropren, und 2,3-Dichlorbutadien.

Die erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureester zeichnen sich durch eine deutlich bessere Reglerwirksamkeit im Vergleich zu klassischen Molekulargewichtsreglern auf Xanthogendisulfid- und Mercaptan-Basis aus und führen daher zu Polychloroprenlatices mit besserer Lagerstabilität. Darüber hinaus ist eine gezielte Ansteuerung des Molekulargewichts über den Umsatz sowie die eingesetzte Reglermenge möglich, wie dies bisher für Emulsionspolymerisate nicht möglich war.

2-Chlorbutadien (Chloropren) kann in wässriger Emulsion in Gegenwart von radikalischen Initiatoren polymerisiert werden. Es ist auch möglich, Chloropren mit verschiedenen Comonomeren zu polymerisieren. Gebräuchliche Comonomere sind z.B.: 1-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien, Styrol, Isopren, Acrylnitril, Acrylate und Methacrylate.

Zum Beispiel kann durch Zusatz von 3-Chloro-2-butenyl-1*H*-pyrrol-1-carbodithioat (1), als Beispiel eines erfindungsgemäßen Reglers, das Molekulargewicht des im Rahmen einer Emulsionspolymerisation entstandenen Polymeren gesteuert werden. Die Polymerisationstemperatur liegt üblicherweise zwischen 5 und 80°C, bevorzugt

bei 10 bis 50°C. Bei diesen Reaktionstemperaturen wird die Polymerisation üblicherweise bei einem Monomerumsatz von 50 bis 90 %, insbesondere 60 bis 80%, abgebrochen. Als geeignete Emulgatorsysteme werden üblicherweise Alkalisalze wasserlöslicher gesättigter oder ungesättigter Monocarbonsäuren eingesetzt, z.B. (gegebenenfalls disproportionierte) Resinsäuren, gegebenenfalls im Gemisch mit Fettsäuren wie Ölsäure oder Kokosfettsäuren. Die Emulgatoren werden üblicherweise in Mengen von 2 -10 Gew.-Teilen (bevorzugt 3 bis 5 Gew.-Teile), bezogen auf 100 Teile Monomer, zugesetzt. Auch Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd können als zusätzliche Emulgatoren eingesetzt werden.

Die Polymerisation wird üblicherweise durch Zugabe von bekannten Polymerisationsinitiatoren gestartet und durchgeführt. Als Initiatoren kommen insbesondere Radikale erzeugende Verbindungen in Frage, zum Beispiel Alkalipersulfate, Wasserstoffperoxid und organische Peroxide wie Benzoylperoxid, Cumolhydroperoxid oder Redoxinitiatoren wie Kaliumperoxodisulfat / Natriumdithionit / Natriumsulfit, Kaliumperoxodisulfat / Antrachinon-2-sulfonsäurenatriumsalz.

In einem bevorzugten Verfahren wird die Polymerisation durch Zugabe von Initiatoren, die bei niedrigen Temperaturen thermisch zerfallen, wie Formamidinsulfinsäure, initiiert. Inhibitoren wie Phenothiazin können die Polymerisation beenden.

Das restliche nicht umgesetzte Monomere kann durch Wasserdampfdestillation entfernt werden. Der pH des alkalischen Latex kann durch verdünnte Essigsäure auf pH 5-7 gesenkt und das Polymere aus dieser Emulsion, beispielsweise durch Gefrierkoagulation, isoliert und getrocknet werden. Für die Aufarbeitung eignen sich aber auch andere herkömmliche Methoden, wie z.B. in der deutschen Patentschrift DE-A1111804 beschrieben.

Für die Herstellung von Klebstoffen kann das Polychloropren in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Methylenchlorid oder Trichlorethylen bzw. in Gemischen dieser Lösungsmittel mit anderen Lösungsmitteln, die Polychloropren allein nicht lösen, wie Benzin, Cyclohexan oder Methylacetat, gelöst werden.

5

Die Viskosität der Lösung richtet sich nach dem Verwendungszweck und liegt vorzugsweise bei 10-100 Poise, gemessen bei 20 C mit einem Brookfield-LVT-Viskosimeter.

10 Weitere Methoden, Polychloroprenklebstoffe herzustellen, werden in DE-A 12 00 988 beschrieben.

15 Aliphatische Dithiocarbaminsäureester ausgehend von sekundären Aminen mit einem pKs-Wert unter 12 sind als Regler nicht geeignet. Die unter Benutzung dieser Dithiocarbaminsäureester erhaltenen Produkte zeigen sehr hohe Molekulargewichte in Folge mangelnder Reglerwirksamkeit. Der Einsatz der erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureestern ausgehend von sekundären Aminen mit einem pKs von 12-20, bevorzugt 14-18, als Regler für die Polymerisation von Chloropren ist bislang nicht beschrieben.

Beispiele

In Tabelle 1 sind der Umsatz und die Reglermenge sowie das erhaltene Molekulargewicht nach GPC des Polychloroprens aufgetragen, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (siehe unten) dargestellt wurde. Jeder Eintrag entspricht dem Ergebnis eines Polymerisationsversuchs von Chloropren mit einer festgelegten Kombination von Regler und Umsatz. Man sieht, dass nur mit den erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureestern eine gleichzeitige Kontrolle des Molekulargewichts über Umsatz und Reglermenge, im Idealfall nach folgender einfacher aus der lebenden ionischen Polymerisation bekannten Gleichung möglich ist.

Gleichung 1:

$$\text{Molekulargewichtsmittel} = \frac{(\text{molare Menge Monomer} \cdot \text{Molekulargewicht Monomer} \cdot \text{Umsatz})}{(\text{molare Menge Regler})}$$

Beispiele zum patentgemäßen Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Chloropren:

In einem 3 l Glasreaktor wurden als wässrige Phase vorgelegt (alle Teile sind Gewichtsteile): 125 Teile deionisiertes Wasser (1.250 g); 2,80 Teile Dresinate 731 als 70 %ige Lösung (40 g); 0,3 Teile kondensierte Naphthalinsulfonsäure als 30 %ige Lösung (10 g), 0,65 Teile NaOH (6,5 g). Dazu gab man eine Monomerphase bestehend aus 100 Teilen Chloropren (1000 g) und der gewünschten Menge X an Teilen Regler (siehe Tabelle 1). Vor Beginn der Polymerisation wurde der Reaktor 1,5 h mit Stickstoff gespült. Die Reaktion fand unter Stickstoffatmosphäre statt. Die Polymerisationszeit bis zum Erreichen von 60 % Umsatz betrug zwischen 1-5 h.

Variante A: Zur Initiierung wurde eine 2,5 %ige Lösung von Formamidinsulfinsäure (FAS) in Wasser kontinuierlich hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur betrug 45 C.

Variante B: Im Falle einer Redoxaktivierung wurden eine 1,5 %ige Kaliumperoxodisulfat-Lösung (KPS) sowie eine 1,0 %ige Natriumdithionit-Lösung (NHS) in Wasser kontinuierlich hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur 10 °C.

- 5 Bei einem Monomerumsatz von 60 % wurde die Reaktion durch Zugabe von Phenothiazin abgebrochen. Das restliche Monomere wurde durch Wasserdampfdestillation aus dem Ansatz entfernt. Nach Absenken des pH-Wertes auf 7 wurde das Polymere mit 0,5%iger Magnesiumchloridlösung ausgefällt und die wässrige Phase abfiltriert. Das Produkt wurde gewaschen und im Vakuum über Nacht bei 50°C
- 10 getrocknet.

Abkürzungen:

- Dresinate 731 = Na-Salz der disproportionierten Resinsäure (im Handel erhältlich z.B. von der Firma Abieta) (Resinsäure ist ein Naturprodukt, vergleichbar mit
- 15 Baumharz, und wird deshalb auch als Harzsäure bezeichnet)

- Tabelle 1 gibt die Ergebnisse von Emulsionspolymerisationen von Chloropren mit verschiedenen Reglern nach Verfahrensvariante A wieder: in der zweiten Spalte ist der pKs-Wert des protonierten Substituenten Z gemäß Formel (I) angegeben. Spalte
- 20 3 und 4 nennen Namen und Strukturformeln des verwendeten Reglers. Spalte 5 zeigt die Lösungsviskosität des erhaltenen Polymeren bei 60% als Lösungsviskosität aus einer 8,6 % toluolischen Lösung gemessen. Spalte 6 nennt die Menge Regler in mmol, die dem Ansatz in der Monomerphase zugesetzt wurden. Spalte 7 nennt das erreichte Zahlenmittel des Molekulargewichtes nach GPC Messung. Spalte 8
- 25 differenziert zwischen erfindungsgemäßen Beispielen (Ziffern) und Vergleichsbeispielen (Buchstaben).

Tabelle 1

Variante	pKs Wert Z-H	Name: nach IUPAC	Formel	Lösungsviskosität / mPas nach LVL	Teile Regler	M _n	Beispiele/ Vergleichsbeispiele
A	17.0	3-Chloro-2-butenyl 1H-pyrrole-1-carbodithioat (1)		14	15 mmol	50.000	1
A	14.5	3-Chloro-2-butenyl 1H-imidazole-1-carbodithioat (2)		35	15 mmol	101.000	2
A	5.1	Benzyl ethyl(phenyl)- dithiocarbamat (3)		vergelt	15 mmol		A
A	5.1	Methyl 2-({[ethyl-(phenyl)amino]carbonothioyl}sulfanyl)propanoat (4)		vergelt	15 mmol		B
A	5.1	Methyl ({[ethyl(phenyl)amino]carbonothioyl}sulfanyl)(phenyl)-acetat (5)		vergelt	15 mmol		C
A	5.1	[ethyl(phenyl)amino]carbonothioyl)sulfanyl-3-chloro-2-butenyl (6)		vergelt	15 mmol		D
A		Methylen-trimethylolpropan-xanthogendisulfid (7)		67	15 mmol	168.000	E
A		S-benzyl-O-isopropyl-dithiocarbonat (8)		vergelt	15 mmol		F

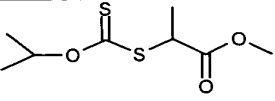
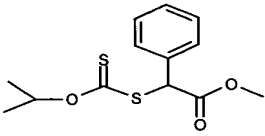
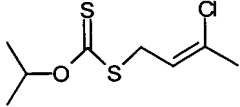
Variante	pKs Wert Z-H	Name: nach IUPAC	Formel	Lösungsviskosität / mPas nach LVL	Teile Regler	M _n	Beispiele/Vergleichsbeispiele
A		Methyl-2-[(isopropoxy-carbono-thioyl)sulfanyl]propanoat (9)		vergelt	15 mmol		G
A		Methyl [(isopropoxy-carbonothioyl)sulfanyl] (phenyl)acetat (10)		vergelt	15 mmol		H
A		[(isopropoxy-carbonothioyl)sulfanyl]-3-chloro-2-butenyl (11)		vergelt	15 mmol		I

Tabelle 2 beinhaltet Versuche zur Untersuchung des Molekulargewichts in Abhängigkeit von Umsatz und Verhältnis Monomermenge zu Reglermenge. Verglichen werden die Ergebnisse einer Emulsionspolymerisation von Chloropren mit einem Xanthogendisulfidregler (Verbindung (7) siehe Tabelle 1 und DE-A 304 48 11) und dem erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureester (Verbindung (1) siehe Tabelle 1) hergestellt nach erfindungsgemäßem Verfahren und polymerisiert nach Variante A. In Spalte 1 wird die verwendete Reglerverbindung aufgeführt. Spalte 2 beinhaltet die eingesetzte Reglermenge. Spalte 3 enthält die Umsätze, die daraus nach Gleichung 1 berechneten theoretischen Molekulargewichte enthält Spalte 4. Spalte 5 und 6 beinhalten die experimentell ermittelten Molekulargewichte nach GPC und den Polydispersitätsindex des Polymeren berechnet als den Quotienten aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel nach GPC. Die Polymerisationen wurden bis zu einem Umsatz von 60 % geführt. Spalte 7 differenziert zwischen erfindungsgemäßen Beispielen (Ziffern) und Vergleichsbeispielen (Buchstaben).

Tabelle 2

Regler	Teile Regler	Umsatz / %	Mn theor.	Mn (GPC)	Mw / Mn	Beispiel / Vergl.-Bsp.
(1)	0,35	19	13.000	14.000	2,4	3
		43	29.000	36.000	1,5	
		60	40.000	49.000	1,5	
(1)	0,233	21	21.000	33.500	1,7	4
		41	41.000	53.600	1,7	
		61	61.000	72.800	2,5	
(1)	0,116	20,	40.000	56.500	1,6	5
		39	78.000	84.600	1,6	
		60	120.000	131.800	1,8	
(1)	0,075	25	78.000	102.000	1,8	6
		41	127.000	127.000	1,8	
		61	190.000	190.000	2,3	
(7)	0,75	20	34.000	148.700	2,1	J
		40	34.000	142.800	2,3	
		60	34.000	148.700	2,6	

Mn = Zahlenmittel des Molekulargewichts

Mw = Gewichtsmittel des Molekulargewichts

GPC = Gel-Permeation-Chromatographie

5

10

Tabelle 3 zeigt weitere Ergebnisse von Polymerisationen nach dem beschriebenen Verfahren, Variante A und B-auf. Verglichen werden verschiedene nach Tabelle 1 geeignete Dithiocarbaminsäureester-Regler in der Emulsionspolymerisation von Chloropren. In Spalte 1 wird die verwendete Regolverbindung aufgeführt. Spalte 2 beschreibt die Variante der Verfahrensdurchführung. Spalte 3 beinhaltet die verwendete Reglermenge und die daraus nach Gleichung 1 berechneten theoretischen Molekulargewichte. Spalte 4 und 5 beinhalten die experimentell ermittelten

Molekulargewichte nach GPC und den Polydispersitätsindex des Polymeren berechnet als den Quotienten aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel nach GPC. Die Polymerisationen wurden bis zu einem Umsatz von 60% geführt.

5 **Tabelle 3**

Regler	Variante	Tl. Regler/ M_n (ber.)	M_n (GPC)	M_w/M_n	Beispiel
(1)	A	0.35Tl. / 40.000	49.000	1.5	7
(1)	A	0.116Tl. / 120.000	130.000	1.8	8
(1)	B	0.116Tl. / 120.000	104.000	1.7	9
(2)	A	0.233Tl. / 60.000	115.000	2.0	10
(1)	A*	0.233Tl. / 60.000	74.000	1.6	11
(1)	A**	0.233Tl. / 60.000	---***	---	12

* Monomereinsatz: 94 Teile (Tl.) Chloropren und 6 Teile 2,3-Dichlorbutadien

** Monomer: 2,3-Dichlorbutadien

10 *** GPC-Messung nicht möglich; Viskositätsmessungen der Umsatzproben zeigen Anstieg im Molekulargewicht

Aus den Ergebnissen der Tabellen 1-3 können folgende Schlüsse abgeleitet werden:

- 15 - Die getesteten Xanthogensäureester sind als Regler für die Polymerisation von Chloropren unter den gewünschten Bedingungen ungeeignet.
- Nur Dithiocarbaminsäureester basierend auf sekundären Aminen mit einem pKs der protonierten Form zwischen 12 und 20, bevorzugt 14-18 zeigen eine Aktivität als Regler bei der Emulsionspolymerisation von Chloropren und 2,3-Dichlorbutadien. Die Aktivität ist deutlich höher als die bekannter Regler auf Basis von Xanthogendisulfiden (DE-A 304 48 11).
- 20

- Von den getesteten Dithiocarbaminsäureestern zeichnen sich besonders die erfindungsgemäßen Verbindungen (1) und (2) aus. Mit diesen Verbindungen wird eine gute Übereinstimmung des Umsatzes mit dem Molekulargewicht nach Gleichung 1 erreicht.

5

- Die Aktivität der erfindungsgemäßen Regler ist im gesamten bei der Emulsionspolymerisation von Chloropren relevanten Temperaturbereich von 5 bis 80°C, bevorzugt 10 bis 45°C und im Zusammenspiel mit allen für Emulsionspolymerisation von Chloropren gängigen Initiatorsystemen sehr gut.

10

Die notwendige Polymerisationszeit von 1 bis 5 Stunden zur Erreichung eines Umsatzes von 60% gewährleistet die Möglichkeit der Wärmeabfuhr auch in der großtechnischen Produktion.

15

Beispiele zum Verfahren zur erfindungsgemäßen Darstellung von Dithiocarbaminsäureestern:

20

Zur Darstellung von Dithiocarbaminsäureestern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden 500 ml THF (wasserfrei) und 1 mol metallisches Kalium (Variante A) oder flüssige NaK Legierung (Variante B) oder Kaliumhydrid (Variante C) in einem 1 L Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu wurden 1 mol Aminverbindung (gelöst in 150 ml THF) innerhalb von 0,5 h zugetropft. Nach vollständigem Umsatz des Alkalimetalls mit dem Amin zum Salz (Sichtkontrolle), wurde 1 mol Schwefelkohlenstoff (gelöst in 240 ml THF) zugegeben und 1h gerührt. Das entstandene Dithiocarbamatsalz wurde ohne vorherige Isolation des Carbaminsäuresalzes mit 1,5 mol Organohalogenidverbindung zum gewünschten Dithiocarbaminsäureester umgesetzt. Die Reaktion erfolgte unter GC-Kontrolle (GC = Gaschromatographie) bis zum vollständigen Umsatz des Dithiocarbaminsäuresalzes. Zur Abtrennung des entstandenen Alkalihalogenids wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 500mL Pentan aufgeschlämmt. Nach

30

Abfiltrieren des Alkalihalogenids wurde das Produkt nach Einengen der Lösung im Vakuum von 0,1 bar bei 50°C in ausreichender Reinheit erhalten. Nicht umgesetztes Organohalogenid wurde dabei zurückgewonnen.

- 5 Führt man die gleichen Versuche durch, ersetzt das Alkalimetall Kalium jedoch gegen Natrium (Variante D) oder Natriumhydrid (Variante E), so erhält man nach dieser Reaktionsführung ein stark mit Nebenprodukten verunreinigtes Produkt, welches nur nach Anwendung fortgeschrittener Reinigungstechniken wie Chromatographie die notwendige Reinheit erhält, um in der Chloropren-Polymerisation adäquate Ergebnisse zu produzieren.

- 10 Tabelle 4 listet die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung geeigneter Dithiocarbaminsäureester zur kontrollierten Polymerisation von Chloropren auf. Spalte 1 beinhaltet die Variante der Versuchsdurchführung. Spalte 2 und 3 zeigen die Komponenten Z und R der Reglerverbindung auf. In Spalte 4 wird die Ausbeute an Reglersubstanz in % aufgeführt. Spalte 5 differenziert zwischen erfindungsgemäßen Beispielen (Ziffern) und Vergleichsbeispielen (Buchstaben).

Tabelle 4

Variante	Amin (Z)	Organohalogenid (R-X)	Ausbeute	Beispiele/ Vergleichs- beispiele
A	Pyrrol	1,3 Dichlor-2-buten	81.5%	13
A	Imidazol	1,3 Dichlor-2-buten	80.6%	14
B	Pyrrol	1,3 Dichlor-2-buten	78.5%	15
C	Pyrrol	1,3 Dichlor-2-buten	65%	16
D	Pyrrol	1,4 Dichlor-2-buten	72%*	K
E	Pyrrol	1,3 Dichlor-2-buten	78%*	L

* Produktreinheit ca. 80%

Vergleichsbeispiele (nach WO 99/31144)**M: Synthese von Benzyl-1-pyrrolcarbodithioat:**

Unter Rühren wurde zu einer Suspension von Natriumhydrid (0,48g, 20mmol) in Dimethylsulfoxid (20mL) Pyrrol (1,34g, 20mmol) zugetropft. Nach beendeter
5 Zugabe wurde die resultierende braune Suspension für weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Kohlenstoffdisulfid (1,52 g, 20 mmol) zugesetzt wurde. Die Lösung wurde weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und schließlich das Benzylchlorid (2,53 g, 20 mmol) zugegeben. Nach 1 Std. wurde Wasser (20 mL), gefolgt von Diethylether (20 mL), der Reaktionsmischung zugefügt.
10 Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde zur Isolierung des Produktes chromatographisch mittels 5%igem Ethylacetat in Petrolether aufgetrennt. Das Reinprodukt wurde als gelbes Öl in
15 50%iger Ausbeute (2,34 g) isoliert.

N: Synthese von Benzyl-1-imidazolcarbodithioat:

Zu einer Lösung von Thiocarbonyldiimidazol (0,89 g, 5,5 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde unter Rühren das Benzylmercaptan (0,68 g, 5 mmol) bei Raum-
20 temperatur zugetropft. Die Lösung wurde bei gleicher Temperatur 30 min gerührt und das Lösungsmittel schließlich im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde chromatographisch (Kieselgel-60, 70-230 mesh) mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Ethylacetat und Petrolether im Verhältnis 3:7 als Eluent aufgetrennt. Dadurch konnte das Produkt Benzyl-1-imidazolcarbodithioat (65) als leicht gelber
25 Feststoff in 54%iger Ausbeute (0,78 g) isoliert werden.

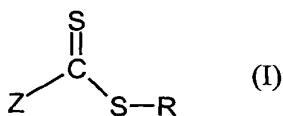
Nach direktem Vergleich des erfindungsgemäßen Verfahrens mit literaturbekannten und oben zitierten Verfahren zeigt das erfindungsgemäße Verfahren deutliche Vorteile in der Produktausbeute sowie insbesondere in dem Wegfall aufwendiger und
30 ausbeutemindernder Reinigungsschritte.

Nach diesem Verfahren dargestellte, erfindungsgemäße Regler sind in der Lage die Emulsionspolymerisation von Chloropren und 2,3-Dichlorbutadien sowie die Copolymerisation von Chloropren und 2,3-Dichlorbutadien mit Vinyl- und Dienmonomeren bezüglich des Molekulargewichts und der Mikrostruktur (Copolymerzusammensetzung, Endgruppen) zu steuern.

5

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel (I),



5

worin

R ein halogensubstituierter Alkenylrest ist,

10

und worin

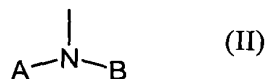
15

Z entweder ein substituierter oder unsubstituierter heterocyclischer Rest ist, der mindestens ein Stickstoffatom enthält und der an einem Stickstoffatom an die $-\text{CS}_2-\text{R}$ Gruppe aus Formel (I) angebunden ist und der in der zugrundeliegenden Form, in der an dem Stickstoffatom, an dem die Anbindung an die $-\text{CS}_2-\text{R}$ Gruppe aus Formel (I) erfolgt, ein Wasserstoffatom gebunden ist, einen pK_s -Wert im Bereich zwischen 12 und 20 hat,

20

oder worin

Z ein Rest der Formel (II) ist,



25

worin

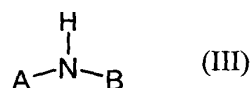
A und B unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substitu-

5

iertes oder unsubstituiertes Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkoxy, substituiertes oder unsubstituiertes Acyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aroyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylsulfonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylsulfinyl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkylphosphonyl, substituiertes oder unsubstituiertes Arylsulfinyl und substituiertes oder unsubstituiertes Arylphosphonyl,

10

und wobei der pK_s -Wert der protonierten Form nach Formel (III)



im Bereich zwischen 12 und 20 liegt.

15

2. Ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 umfassend

20

- a) das Bereitstellen einer Verbindung der Formel (IV),



wobei Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat und M ein Alkalimetall ist,

25

- b) das Umsetzen dieser Verbindung mit einer Verbindung der Formel (V)



wobei R die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat und X für Cl, Br oder I steht.

5

3. Verwendung der Verbindung der Formel (I) wie definiert in Anspruch 1 zur Regelung des Polymerisationsgrades bei der Polymerisation von Monomeren.

4. Die Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Monomere Chloropren und/oder 2,3 Dichlorbutadien sind.

10

5. Ein Verfahren zur Herstellung eines Polymeren durch Polymerisation von Monomeren in Gegenwart der Verbindung der Formel (I) wie definiert in Anspruch 1.

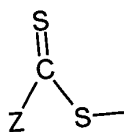
15

6. Das Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Monomere Chloropren und / oder 2,3-Dichlorbutadien sind.

7. Ein Polymer erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6.

20

8. Ein Polymer, das Endgruppen der Formel (VI)



(VI)

25

und Endgruppen der Formel (VI a)

R -

(VIa)

enthält,

30

wobei Z und R die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben.

9. Das Polymer nach Anspruch 8, wobei das Polymer Polychloropren oder Poly-2,3-dichlorobutadien oder Polychloropren-co-2,3-dichlorobutadien ist.

Dithiocarbaminsäureester

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Dithiocarbaminsäureester, deren Herstellung und deren Verwendung zur Regelung des Polymerisationsgrades bei der Polymerisation von Monomeren, insbesondere bei der Polymerisation von Chloropren zu Polychloropren, und bei der Polymerisation von 2,3-Dichlorbutadien zu Poly-2,3-dichlorbutadien und bei der Copolymerisation von Chloropren mit 2,3-Dichlorbutadien. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Polymere, die durch die Polymerisation von Monomeren in Gegenwart der erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureester erhältlich sind. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Polymere, die Endgruppen enthalten, die von den erfindungsgemäßen Dithiocarbaminsäureestern abgeleitet sind.